

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-120947

(43) 公開日 平成7年(1995)5月12日

(51) IntCl.<sup>6</sup>

G 0 3 G 5/06

識別記号

3 3 0

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平5-286178

(22) 出願日 平成5年(1993)10月22日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 田中 正人

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72) 発明者 櫻▲崎▼ 好郎

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72) 発明者 妹尾 章弘

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

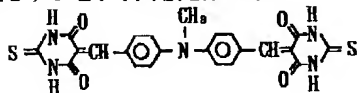
(74) 代理人 弁理士 狩野 有

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体及び電子写真装置

(57) 【要約】

【目的】実用的な高感度特性、フォトメモリーが小さく繰り返し使用時の安定した電位特性を有する高耐久な電子写真感光体を提供することである。

【構成】導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、感光層が下記構造式の化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体である。

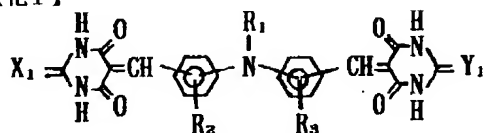


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、感光層が下記一般式(1)で示す化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

一般式(1)

【化1】

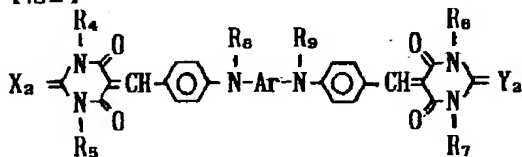


式中、X<sub>1</sub>及びY<sub>1</sub>は酸素原子または硫黄原子を表わし、R<sub>1</sub>は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアシル基を表わし、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基またはシアノ基を表わす。

【請求項2】 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、感光層が下記一般式(2)で示す化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

一般式(2)

【化2】



式中、X<sub>2</sub>及びY<sub>2</sub>は酸素原子または硫黄原子を表わし、R<sub>4</sub>～R<sub>9</sub>は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよいアラシル基または置換基を有してもよいフェニル基を表わし、Arは置換基を有してもよい芳香族基または置換基を有してもよい複素環基を表わす。

【請求項3】 請求項1記載の電子写真感光体、静電潜像形成手段、形成した静電潜像を現像する手段及び現像した像を転写材に転写する手段を有することを特徴とする電子写真装置。

【請求項4】 請求項2記載の電子写真感光体、静電潜像形成手段、形成した静電潜像を現像する手段及び現像した像を転写材に転写する手段を有することを特徴とする電子写真装置。

【0001】

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真感光体及び電子写真装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真感光体としては、セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛等の無機光導電性物質が広く用いられていた。一方、有機光導電性物質を用いた電子写真感光体としてはポリ-N-ビニルカルバゾール

に代表される光導電性ポリマーや2,5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールのような低分子の有機光導電性物質を用いたもの、さらには、かかる有機光導電性物質と各種染料や顔料を組み合わせたものなどが知られている。有機光導電性物質を用いた電子写真感光体は成膜性が良く、塗工によって生産できるため、極めて生産性が高く安価な電子写真感光体を提供できる利点を有している。また使用する染料や顔料などの選択により、感色性を自在にコントロールできる等の利点を有し、これまで幅広い検討がなされてきた。特に最近では、有機光導電性染料や顔料を含有した電荷発生層と、光導電性ポリマーや低分子の有機光導電性物質を含有した電荷輸送層を積層した機能分離型感光体の開発により、従来の有機電子写真感光体の欠点とされていた感度や耐久性に著しい改善がなされてきた。

【0003】 これらの光導電性を示す材料としては、例えばアゾ顔料や特開昭57-119355号公報に記載されるバルビツール酸誘導体またはチオバルビツール酸誘導体などが公知である。しかしながら、従来のジスアゾ顔料や特開昭57-119355号公報に記載されるバルビツール酸誘導体またはチオバルビツール酸誘導体を用いた電子写真感光体は、感度や繰り返し使用時の電位安定性の面で十分なものとはいえず、実用化されているのは僅かな材料のみである。また、特開平3-12660号公報に記載されるバルビツール酸誘導体、チオバルビツール酸誘導体を用いた電子写真感光体は感度や繰り返し使用時の電位安定性が良好で従来の電子写真感光体に比べ十分実用性はあるが、感度、フォトメモリーの点で必ずしも満足するものではなかった。

【0004】

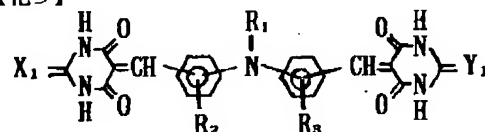
【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は新規な電子写真感光体を提供すること、実用的な高感度特性、フォトメモリーが小さく繰り返し使用時の安定した電位特性を有する高耐久な電子写真感光体繰り返し使用時の安定した電位特性を有する電子写真感光体を提供すること、該電子写真感光体を備えた電子写真装置を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、感光層が下記一般式(1)で示す化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体から構成される。

一般式(1)

【化3】



式中、X<sub>1</sub>及びY<sub>1</sub>は酸素原子または硫黄原子を表わし、

R<sub>1</sub> は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアシル基を表わし、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub> は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基またはシアノ基を表わす。

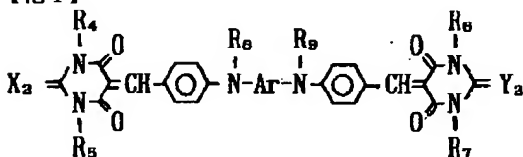
【0006】一般式(1)において、R<sub>1</sub>におけるアルキル基の具体例としてはメチル、エチル、プロピル等の基、アシル基の具体例としてはアセチル、ベンゾイル等の基、ハロゲン原子の具体例としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0007】また、上記基の有してもよい置換基としてはメチル、エチル、プロピル等のアルキル基、ハロゲン原子、アセチル、ベンゾイル等のアシル基、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ等のアルキルアミノ基、フェニルカルバモイル基、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル等のハロメチル基等が挙げられる。

【0008】また、本発明は導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、感光層が下記一般式(2)で示す化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体から構成される。

一般式(2)

【化4】



式中、X<sub>2</sub>及びY<sub>2</sub>は酸素原子または硫黄原子を表わし、R<sub>4</sub>～R<sub>9</sub>は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよいフェニル基を表わし、Arは置換基を有してもよい芳香族基または置換基を有してもよい複素環基を表わす。

【0009】一般式(2)において、R<sub>4</sub>～R<sub>9</sub>におけ

るアルキル基の具体例としてはメチル、エチル、プロピル等の基、アラルキル基の具体例としてはベンジル、フェネチル等の基が挙げられ、Arにおける芳香族基及び複素環基の具体例としてはベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、フルオレン、フェナンスレン、アントラセン、ピレン等の芳香族炭化水素、ベンゾフェノン、フルオレノン、ベンゾアンスロン等の芳香族ケトン環、芳香族チオケトン環及びそれらのジシアノメチレン誘導体、フラン、チオフェン、ピリジン、インドール、ベンゾチアゾール、カルバゾール、アクリドン、ジベンゾチオフェン、ベンゾオキサゾール、オキサジアゾール、チアゾール等の基が挙げられる。

【0010】また、上記基が有してもよい置換基としてはメチル、エチル、プロピル等のアルキル基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、アセチル、ベンゾイル等のアシル基、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ等のアルキルアミノ基、フェニルカルバモイル基、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル等のハロメチル基等が挙げられる。

20 【0011】表1～10に一般式(1)及び(2)で示す化合物であるバルビツール酸誘導体及びチオバルビツール酸誘導体の代表例を掲げるが、本発明に用いる材料はこれらに限定されるものではない。

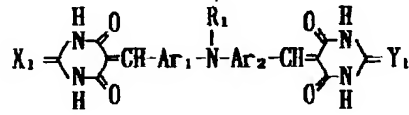
【0012】表中の各化合物例の記載は、化合物例の全体構造の記載を省略し、一般式(1)及び(2)で示す化合物の各基本型を掲げ、各化合物例において、変化する部分のみの構造を示すことにより、各化合物例の構造を示すこととする。なお、一般式(1)で示す化合物を示す基本型1においては、一般式(1)で示す化合物におけるR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>を置換基として有してもよい基の部分

を、それぞれAr<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>として表現している。

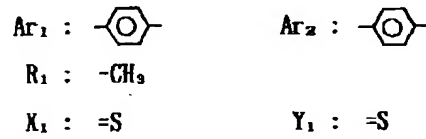
【0013】

【表1】

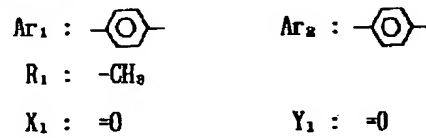
## 基本型1



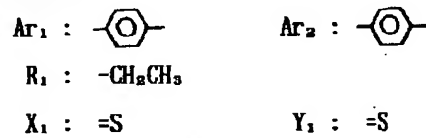
## 化合物例1



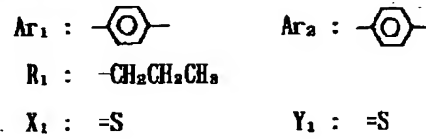
## 化合物例2



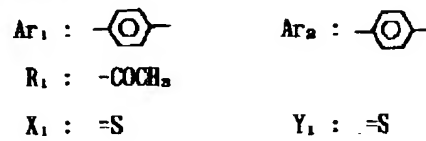
## 化合物例3



## 化合物例4

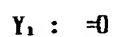
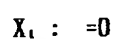
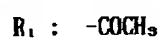
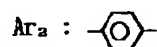
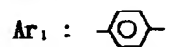


## 化合物例5

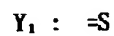
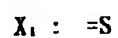
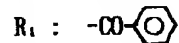
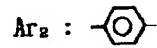
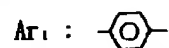


【表2】

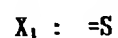
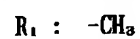
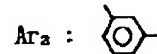
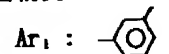
## 化合物例6



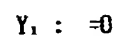
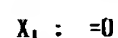
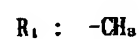
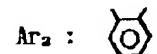
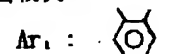
## 化合物例7



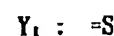
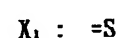
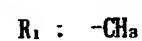
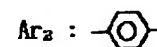
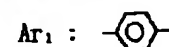
## 化合物例8



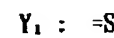
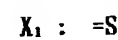
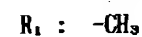
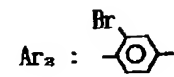
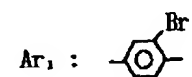
## 化合物例9



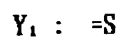
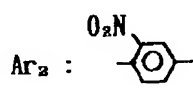
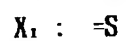
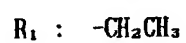
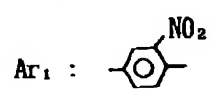
## 化合物例10



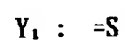
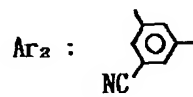
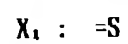
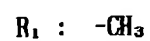
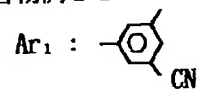
## 化合物例11



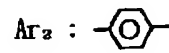
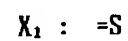
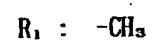
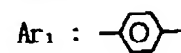
## 化合物例 1 2



## 化合物例 1 3



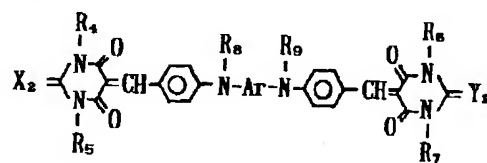
## 化合物例 1 4



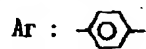
【0014】

\* \* 【表4】

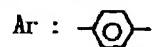
## 基本型2



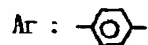
## 化合物例 15

R<sub>4</sub> : -HR<sub>6</sub> : -HR<sub>8</sub> : -HR<sub>7</sub> : -HR<sub>9</sub> : R<sub>9</sub> : X<sub>2</sub> : =SY<sub>2</sub> : =S

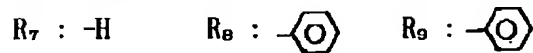
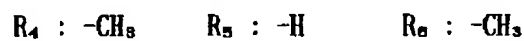
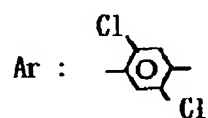
## 化合物例 16

R<sub>4</sub> : -HR<sub>6</sub> : -HR<sub>8</sub> : -HR<sub>7</sub> : -HR<sub>9</sub> : -CH<sub>3</sub>R<sub>9</sub> : -CH<sub>3</sub>X<sub>2</sub> : =SY<sub>2</sub> : =S

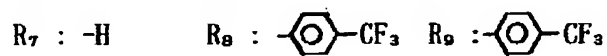
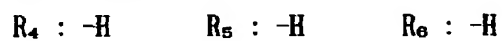
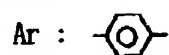
## 化合物例 17

R<sub>4</sub> : -HR<sub>6</sub> : -HR<sub>8</sub> : -HR<sub>7</sub> : -HR<sub>9</sub> : -COCH<sub>3</sub>R<sub>9</sub> : -CH<sub>3</sub>X<sub>2</sub> : =SY<sub>2</sub> : =S

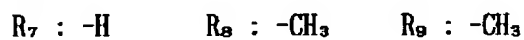
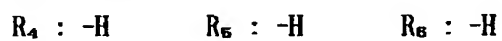
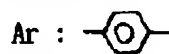
## 化合物例 18



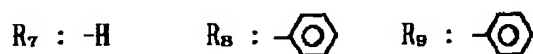
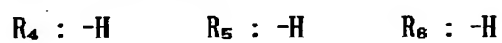
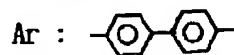
## 化合物例 19



## 化合物例 20

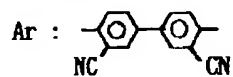


## 化合物例 21



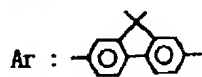


## 化合物例 2 2



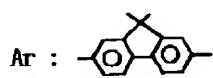
R<sub>4</sub> : -H      R<sub>5</sub> : -H      R<sub>6</sub> : -H  
 R<sub>7</sub> : -H      R<sub>8</sub> : -CH<sub>3</sub>      R<sub>9</sub> : -CH<sub>3</sub>  
 X<sub>2</sub> : =S      Y<sub>2</sub> : =S

## 化合物例 2 3



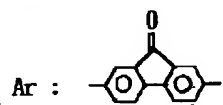
R<sub>4</sub> : -H      R<sub>5</sub> : -H      R<sub>6</sub> : -H  
 R<sub>7</sub> : -H      R<sub>8</sub> :      R<sub>9</sub> :   
 X<sub>2</sub> : =S      Y<sub>2</sub> : =O

## 化合物例 2 4



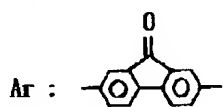
R<sub>4</sub> : -H      R<sub>5</sub> : -H      R<sub>6</sub> : -H  
 R<sub>7</sub> : -H      R<sub>8</sub> : -CH<sub>3</sub>      R<sub>9</sub> : -CH<sub>3</sub>  
 X<sub>2</sub> : =O      Y<sub>2</sub> : =O

## 化合物例 2 5



R<sub>4</sub> : -H      R<sub>5</sub> : -H      R<sub>6</sub> : -H  
 R<sub>7</sub> : -H      R<sub>8</sub> : -Br      R<sub>9</sub> : -Br  
 X<sub>2</sub> : =S      Y<sub>2</sub> : =S

## 化合物例26

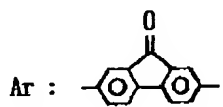


R<sub>4</sub> : -H      R<sub>5</sub> : -H      R<sub>6</sub> : -H

R<sub>7</sub> : -H      R<sub>8</sub> : -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>      R<sub>9</sub> : -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

X<sub>2</sub> : =S      Y<sub>2</sub> : =S

## 化合物例27

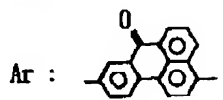


R<sub>4</sub> :      R<sub>5</sub> : -H      R<sub>6</sub> :

R<sub>7</sub> : -H      R<sub>8</sub> :      R<sub>9</sub> :

X<sub>2</sub> : =O      Y<sub>2</sub> : =O

## 化合物例28

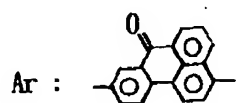


R<sub>4</sub> : -H      R<sub>5</sub> : -H      R<sub>6</sub> : -H

R<sub>7</sub> : -H      R<sub>8</sub> :      R<sub>9</sub> :

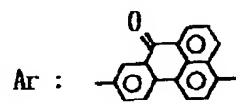
X<sub>2</sub> : =S      Y<sub>2</sub> : =S

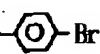

## 化合物例29



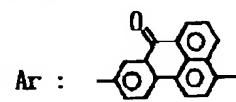
R<sub>4</sub> : -H      R<sub>5</sub> : -H      R<sub>6</sub> : -H  
 R<sub>7</sub> : -H      R<sub>8</sub> : -CH<sub>3</sub>      R<sub>9</sub> : -CH<sub>3</sub>  
 X<sub>2</sub> : =S      Y<sub>2</sub> : =S

## 化合物例30



R<sub>4</sub> : -H      R<sub>5</sub> : -H      R<sub>6</sub> : -H  
 R<sub>7</sub> : -H      R<sub>8</sub> :  Br      R<sub>9</sub> :  Br  
 X<sub>2</sub> : =S      Y<sub>2</sub> : =S

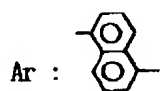
## 化合物例31



R<sub>4</sub> : -CH<sub>3</sub>      R<sub>5</sub> : -CH<sub>3</sub>      R<sub>6</sub> : -CH<sub>3</sub>  
 R<sub>7</sub> : -CH<sub>3</sub>      R<sub>8</sub> : -CH<sub>3</sub>      R<sub>9</sub> : -CH<sub>3</sub>  
 X<sub>2</sub> : =O      Y<sub>2</sub> : =O

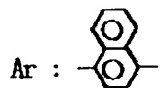
21

## 化合物例32



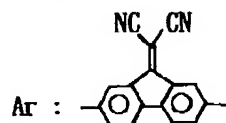
$R_4$  : -H       $R_5$  : -H       $R_6$  : -H  
 $R_7$  : -H       $R_8$  : -CH<sub>3</sub>       $R_9$  : -CH<sub>3</sub>  
 $X_2$  : =S       $Y_2$  : =S

## 化合物例33



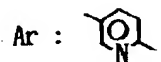
$R_4$  : -H       $R_5$  : -H       $R_6$  : -H  
 $R_7$  : -H       $R_8$  : NO<sub>2</sub>       $R_9$  : NO<sub>2</sub>  
 $X_2$  : =S       $Y_2$  : =S

## 化合物例34



$R_4$  : -H       $R_5$  : -H       $R_6$  : -H  
 $R_7$  : -H       $R_8$  : -CH<sub>3</sub>       $R_9$  : -CH<sub>3</sub>  
 $X_2$  : =S       $Y_2$  : =S

## 化合物例35

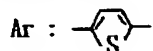


$R_4$  : -H       $R_5$  : -H       $R_6$  : -H  
 $R_7$  : -H       $R_8$  : -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>       $R_9$  : -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  
 $X_2$  : =S       $Y_2$  : =S

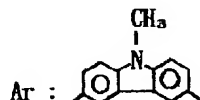
23

24

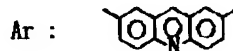
## 化合物例36

 $\text{R}_4 : -\text{H}$  $\text{R}_5 : -\text{H}$  $\text{R}_6 : -\text{H}$  $\text{R}_7 : -\text{H}$  $\text{R}_8 : \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}$  $\text{R}_9 : \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}$  $\text{X}_2 : =\text{S}$  $\text{Y}_2 : =\text{S}$ 

## 化合物例37

 $\text{R}_4 : -\text{H}$  $\text{R}_5 : -\text{H}$  $\text{R}_6 : -\text{H}$  $\text{R}_7 : -\text{H}$  $\text{R}_8 : \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}$  $\text{R}_9 : \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}$  $\text{X}_2 : =\text{S}$  $\text{Y}_2 : =\text{S}$ 

## 化合物例38

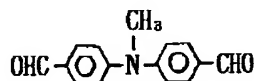
 $\text{R}_4 : -\text{H}$  $\text{R}_5 : -\text{H}$  $\text{R}_6 : -\text{H}$  $\text{R}_7 : -\text{H}$  $\text{R}_8 : -\text{COCH}_3$  $\text{R}_9 : -\text{COCH}_3$  $\text{X}_2 : =\text{O}$  $\text{Y}_2 : =\text{O}$ 

## 【0015】合成例1（化合物例1の合成）

100mlのナスフラスコに下記アルデヒド化合物2. 30

4g

## 【化5】



チオバルビツール酸2. 9g、エタノール60mlを加え、70℃で6時間加熱撹拌を行った。得られた反応液を50℃まで冷却後ろ過し、エタノール洗浄後乾燥させて、化合物例1の化合物を得た。収量4.2g。

## 元素分析値

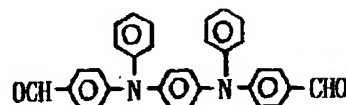
	計算値 (%)	実測値 (%)
C	56.35	56.20
H	3.44	3.49
N	14.28	14.25

## 【0016】合成例2（化合物例15の合成）

100mlのナスフラスコに下記アルデヒド化合物2.

3g

## 【化6】



チオバルビツール酸1. 4g、エタノール60mlを加え、70℃で6時間加熱撹拌を行った。得られた反応液を50℃まで冷却後ろ過し、エタノール洗浄後乾燥させて、化合物例15の化合物を得た。収量3.2g。

## 元素分析値

	計算値 (%)	実測値 (%)
C	66.93	66.65
H	3.89	3.92
N	11.57	11.66

【0017】本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に一般式（1）または（2）で示す化合物を含有する感光層を有する。感光層の形態は公知のいかなる形態であってもよいが、一般式（1）または（2）で示す化合物を含有する層を電荷発生層とし、これに電荷輸送物質を含有する電荷輸送層を積層した機能分離型の感光層が特に好ましい。

【0018】電荷発生層は、一般式（1）または（2）で示す化合物を適当な溶剤中でバインダー樹脂と共に分

散した塗布液を、導電性支持体上に公知の方法によって塗布することによって形成することができ、その膜厚は $5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim 1\mu\text{m}$ の薄膜層とすることが望ましい。

【0019】この際に用いられるバインダー樹脂は、広範な絶縁性樹脂あるいは有機光導電性ポリマーから選択されるが、置換または無置換のポリビニルブチラール、ポリビニルベンザール、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、セルロース樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン等が好ましく、置換基としてはフッ素、臭素等のハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、シアノ基等が好ましい。またバインダー樹脂の使用量は電荷発生層中の含有率で80重量%以下、好ましくは40重量%以下である。

【0020】また使用する溶剤は前記の樹脂を溶解し、後述の電荷輸送層や下引き層を溶解しないものから選択することが好ましい。具体的には、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンのエーテル類、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等のケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、トルエン、キシレン、モノクロルベンゼン等の芳香族炭化水素化合物、メタノール、エタノール、2-プロパノール等のアルコール類、クロロホルム、塩化メチレン等の脂肪族炭化水素化合物等が挙げられる。

【0021】電荷輸送層は電荷発生層の上または下に積層され、電界の存在下電荷発生層から電荷キャリアを受け取り、これを輸送する機能を有している。電荷輸送層は、電荷輸送物質を必要に応じて適当なバインダー樹脂と共に溶剤中に溶解し、塗布することによって形成され、その膜厚は一般的には $5\sim 40\mu\text{m}$ 、好ましくは $15\sim 30\mu\text{m}$ が好ましい。

【0022】電荷輸送物質は電子輸送物質と正孔輸送物質があり、電子輸送物質としては、例えば、例えば2,4,7-トリニトロフルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロフルオレノン、クロラニル、テトラシアノキノジメタンなどの電子吸引力物質やこれら電子吸引力物質を高分子化したものなどが挙げられ、正孔輸送性物質としてはピレン、アントラセンなどの多環芳香族化合物、カルバゾール、インドール、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、ピラゾール、ピラゾリン、チアジアゾール、トリアゾール系化合物などの複素環化合物、p-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N,N-ジフェニルヒドラゾン、N,N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾールなどのヒドラゾン系化合物、 $\alpha$ -フェニル-4'-N,N-ジフェニルアミノスチルベン、5-[4-(ジ-p-トリルアミノ)ベンジリデン]-5H-ジベンゾ[a,d]シクロヘプテンなどのスチリル系化合物、ベ

ンジジン系化合物、トリアリールメタン系化合物、トリフェニルアミンあるいは、これらの化合物から成る基を主鎖または側鎖に有するポリマー（例えばポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンなど）が挙げられる。これらの有機電荷輸送物質の他にセレン、セレン-テルル、アモルファスシリコン、硫化カドミウムなどの無機材料も用いることができる。また、これらの電荷輸送物質は1種または2種以上組合せて用いることができる。

10 【0023】電荷輸送物質が成膜性を有していないときには適当なバインダーを用いることができ、具体的には、アクリル樹脂、ポリアリレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレンコポリマー、ポリアクリルアミド、ポリアミド、塩素化ゴムなどの絶縁性樹脂あるいはポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンなどの有機光導電性ポリマーなどが挙げられる。

【0024】感光層が形成される導電性支持体としては、例えばアルミニウム、アルミニウム合金、銅、亜鉛、ステンレス、バナジウム、モリブデン、クロム、チタン、ニッケル、インジウム、金や白金などが用いられる。またこうした金属あるいは合金を、真空蒸着法によって被膜形成したプラスチック（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、アクリル樹脂など）や導電性粒子（例えばカーボンブラック、銀粒子など）を適当なバインダー樹脂と共にプラスチックまたは金属基板上に被覆した支持体あるいは導電性粒子をプラスチックや紙に含浸した支持体などを用いることができる。

30 【0025】導電性支持体と感光層の間にバリアー機能と接着機能をもつ下引き層を設けることもできる。下引き層の膜厚は $5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim 3\mu\text{m}$ が適当である。下引き層はカゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、ポリアミド（ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロンなど）、ポリウレタン、酸化アルミニウムなどによって形成することができる。

【0026】本発明の別の具体例として、一般式(1)または(2)で示す化合物と電荷輸送物質を同一層に含有させた電子写真感光体を挙げることができる。この例の電子写真感光体は、一般式(1)または(2)で示す化合物と電荷輸送物質を適当な樹脂溶液中に分散させた液を導電性支持体上に塗布乾燥して形成することができる。

40 【0027】いずれの電子写真感光体においても、使用される一般式(1)または(2)で示す化合物の結晶形は非晶質であっても結晶質であってもよく、また必要に応じて一般式(1)または(2)で示す化合物を2種類以上組み合わせたり、公知の電荷発生物質と組み合わせて使用することも可能である。

27

【0028】本発明の電子写真感光体は電子写真複写機に利用するのみならず、レーザービームプリンター、CRTプリンター、LEDプリンター、液晶プリンター、レーザー製版、ファクシミリなどの電子写真応用分野にも広く用いることができる。

【0029】また、本発明は前記本発明の電子写真感光体、静電潜像形成手段、形成した静電潜像を現像する手段及び現像した像を転写材に転写する手段を有することを特徴とする電子写真装置から構成される。

【0030】図1に本発明のドラム型感光体を用いた一般的な転写式電子写真装置の概略構成を示した。図において、1は像担持体としてのドラム型感光体であり軸1aを中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。該感光体1はその回転過程で帯電手段2によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで露光部3にて不図示の像露光手段により光像露光L（スリット露光・レーザービーム走査露光など）を受ける。これにより感光体周面に露光像に対応した静電潜像が順次形成されていく。その静電潜像は、次いで現像手段4でトナー現像され、そのトナー現像像が転写手段5により不図示の給紙部から感光体1と転写手段5との間に感光体1の回転と同期取りされて給送された転写材Pの面に順次転写されていく。像転写を受けた転写材Pは感光体面から分離されて像定着手段8へ導入されて像定着を受けて複写物（コピー）として機外へプリントアウトされる。像転写後の感光体1の表面はクリーニング手段6にて転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、前露光手段7により除電処理がされて繰り返して像形成に使用される。感光体1の均一帯電手段2としてはコロナ帯電装置が一般に広く使用されている。また、転写装置5もコロナ転写手段が一般に広く使用されている。電子写真装置として、上述の感光体や現像手段、クリーニング手段などの構成要素のうち、複数のものを装置ユニットとして一体に結合して構成し、このユニットを装置本体に対して着脱自在に構成しても良い。例えば、感光体1とクリーニング手段6とを一体化してひとつの装置ユニットとし、装置本体のレールなどの案内手段を用いて着脱自在の構成にしてもよい。このとき、上記の装置ユニットのほうに帯電手段および/または現像手段を伴って構成してもよい。また、光像露光Lは、電子写真装置を複写機やプリンターとして使用する場合には、原稿からの反射光や透過光を用いる、あるいは、原稿を読み取り信号化に従って、この信号によりレーザービームの走査、発光ダイオードアレイの駆動、または液晶シャッターアレイの駆動などを行うことにより行われる。

【0031】

【実施例】

実施例1～6

アルミ基板上にメトキシメチル化ナイロン（平均分子量32000）5gとアルコール可溶性共重合ナイロン

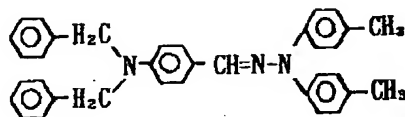
28

（平均分子量29000）10gをメタノール95gに溶解した液をマイヤーバーで塗布し、乾燥後の膜厚が1μmの下引き層を形成した。

【0032】次に、前記の化合物例1の化合物5gをシクロヘキサノン95gにブチラル樹脂（ブチラル化度63モル%）2gを溶かした液に加え、サンドミルで20時間分散した。この分散液を下引き層の上に乾燥後の膜厚が0.20μmとなるようにマイヤーバーで塗布し電荷発生層を形成した。

【0033】次いで、下記構造式を有するヒドラゾン化合物5g

【化7】



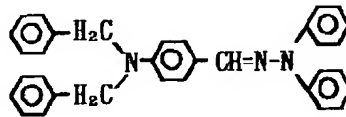
とポリメチルメタクリレート（数平均分子量10000）5gをモノクロルベンゼン40gに溶解し、この液を電荷発生層の上に乾燥後の膜厚が20μmとなるようにマイヤーバーで塗布し電荷輸送層を形成して、電子写真感光体を作成した。これを感光体1とする。

【0034】化合物例1に代えて、化合物例2、4、5、7、10、12及び14の化合物を用いた他は、実施例1と全く同様にして実施例2～8に対応する電子写真感光体を作成した。それぞれ感光体2～8とする。

【0035】実施例9～14

実施例1において、化合物例1に代えて、化合物例15、16、17、22、25及び35の化合物を用いて、電荷発生層の膜厚を0.15μmとなるように形成し、下記構造式を有するヒドラゾン化合物を用い、

【化8】



電荷輸送層の膜厚を17μmとなるように形成した他は、実施例1と全く同様にして実施例9～14に対応する電子写真感光体を作成した。それぞれ感光体9～14とする。

【0036】感光体1～14の電子写真感光体を川口電機（株）製静電複写紙試験装置（SP-428）を用いて-5KVのコロナ放電で負に帯電し、1秒間暗所放置した後ハロゲンランプを用いて照度10ルクスの光で露光し、帯電特性を評価した。帯電特性としては表面電位V<sub>0</sub>と暗所放置後の表面電位が1/2に減衰するのに必要な露光量E<sub>1/2</sub>を測定した。この結果を表11に示す。

【表11】

29

30

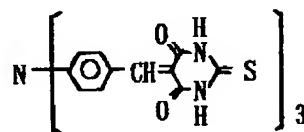
実施例	感光体	顔料例	V <sub>0</sub> (-V)	E <sub>1/2</sub> (lux·sec)
1	1	1	730	0.95
2	2	2	750	1.25
3	3	4	700	1.05
4	4	5	730	1.35
5	5	7	720	1.20
6	6	10	710	1.30
7	7	12	700	1.10
8	8	14	730	1.20
9	9	15	710	1.30
10	10	16	695	1.56
11	11	17	720	2.01
12	12	22	720	1.60
13	13	25	705	1.31
14	14	35	710	3.25

## 【0037】比較例1及び2

実施例1で用いた化合物例1に代えて、下記構造式で示す比較化合物A及びBの化合物を用いた他は、実施例1と全く同様にして比較例1及び2に対応する電子写真感光体を作成し、それぞれ、比較感光体1及び2とした。これらの比較感光体を実施例1と同じ方法で帯電特性を

\*比較化合物B

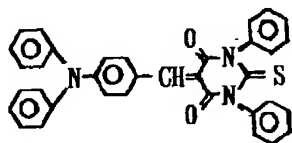
【化10】



【表12】

比較化合物A

【化9】



\*

比較例	比較感光体	比較顔料例	V <sub>0</sub> (-V)	E <sub>1/2</sub> (lux·sec)
1	1	A	800	29.0
2	2	B	720	2.01

【0038】これらの結果から、本発明の電子写真感光体はいずれも十分な帯電能と優れた感度を有していることが知られる。

※【0039】実施例15～26

感光体1を-6.5KVのコロナ帯電器、露光光学系、  
※50 現像器、転写帯電器、除電露光光学系及びクリーナーを



備えた電子写真複写機のシリンダーに貼り付けた。

【0040】初期の暗部電位 $V_D$ と明部電位 $V_L$ をそれぞれ $-700V$ 、 $-200V$ 付近に設定し、5千回繰返し使用した際の暗部電位の変動量 $\Delta V_D$ と明部電位の変動量 $\Delta V_L$ を測定した。結果を表13に示す。なお、電位の変動量における負記号は、電位の絶対値の低下を表わし、正記号は電位の絶対値の増加を表わす。

【0041】感光体2、4、5、6、8、9、10、11、12、13及び14についても同様に評価を行った。結果を表13に示す。

【表13】

実施例	感光体	$\Delta V_D$ (V)	$\Delta V_L$ (V)
15	1	-10	0
16	2	0	+5
17	4	-5	+5
18	5	-5	+5
19	6	-10	+10
20	8	+5	+20
21	9	-5	-5
22	10	+10	-5
23	11	+15	+5
24	12	-10	-10
25	13	0	+5
26	14	+20	+15

#### 【0042】比較例3及び4

比較感光体1及び2を実施例15におけると同様の方法で繰返し使用時の電位変動量を測定した。結果を表14に示す。

【表14】

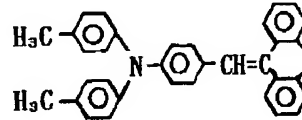
比較例	比較感光体	$\Delta V_D$ (V)	$\Delta V_L$ (V)
3	1	-70	-20
4	2	+60	+15

【0043】実施例15～26及び比較例3、4の結果から、本発明の電子写真感光体は、繰返し使用時の電位変動が少ないことが知られる。

#### 【0044】実施例27

アルミ蒸着ポリエチレンテレフタレートフィルムの上面に $0.5\mu m$ の膜厚を有するポリビニルアルコールの下引き層を形成した。この上に実施例1における同じ化合物例1の化合物の分散液をマイヤーバーで塗布乾燥して、膜厚 $0.2\mu m$ の電荷発生層を形成した。次いで、下記構造式を有するスチリル化合物5g

【化11】



10

とポリカーボネート（重量平均分子量55000）5gをテトラヒドロフラン40gに溶かした液を電荷発生層の上に塗布乾燥して、膜厚 $20\mu m$ の電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を作成した。感光体15とする。

#### 【0045】実施例28

電荷発生層用塗料として、実施例9における化合物例15の分散液を用いた他は、実施例27と同様にして電子写真感光体を作成した。感光体16とする。

【0046】感光体15及び16について、帯電特性と耐久特性を実施例1及び実施例15と同じ方法によって測定した。結果を示す。

#### 感光体15

$V_0$  :  $-740V$ 、 $E_{1/2}$  :  $0.90 lux \cdot sec$

$\Delta V_D$  :  $-10V$ 、 $\Delta V_L$  :  $0V$

#### 感光体16

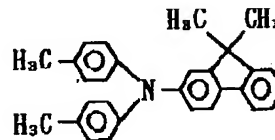
$V_0$  :  $-720V$ 、 $E_{1/2}$  :  $1.20 lux \cdot sec$

$\Delta V_D$  :  $-5V$ 、 $\Delta V_L$  :  $+5V$

#### 30 【0047】実施例29

アルミ蒸着ポリエチレンテレフタレートフィルムの上面に $0.5\mu m$ の膜厚を有するポリビニルアルコールの下引き層を形成した。この上に実施例5における同じ化合物例7の化合物の分散液をマイヤーバーで塗布乾燥して、膜厚 $0.2\mu m$ の電荷発生層を形成した。次いで、下記構造式を有する化合物5g

【化12】



40

とポリカーボネート（重量平均分子量55000）5gをテトラヒドロフラン40gに溶かした液を電荷発生層の上に塗布乾燥して、膜厚 $18\mu m$ の電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を作成した。感光体17とする。

#### 【0048】実施例30

電荷発生層用塗料として、実施例13における化合物例25の分散液を用い、電荷発生層の膜厚を $25\mu m$ となるように形成した他は、実施例29と同様にして電子写

50

真感光体を作成した。感光体18とする。

【0049】感光体17及び18について、帯電特性と耐久特性を実施例1及び実施例9と同じ方法によって測定した。結果を示す。

感光体17

$V_0 : -720V$ 、 $E_{1/2} : 1.151 \text{ lux} \cdot \text{sec}$   
 $\Delta V_D : -5V$ 、 $\Delta V_L : +5V$

感光体18

$V_0 : -720V$ 、 $E_{1/2} : 1.151 \text{ lux} \cdot \text{sec}$   
 $\Delta V_D : -5V$ 、 $\Delta V_L : +5V$

【0050】実施例31

実施例3で作成した電子写真感光体における電荷発生層と電荷輸送層を逆の順番で塗布した他は、実施例3と同様にして電子写真感光体を作成した。これを感光体19とする。実施例1と同じ方法で帯電特性を評価した。ただし帯電は正帯電とした。結果を示す。

$V_0 : +700V$ 、 $E_{1/2} : 1.501 \text{ lux} \cdot \text{sec}$

【0051】実施例32

実施例10で作成した電子写真感光体における電荷発生層と電荷輸送層を逆の順番で塗布した他は、実施例10と同様にして電子写真感光体を作成した。これを感光体20とする。実施例1と同じ方法で帯電特性を評価した。ただし帯電は正帯電とした。結果を示す。

$V_0 : +710V$ 、 $E_{1/2} : 2.051 \text{ lux} \cdot \text{sec}$

【0052】実施例33

実施例4におけると同様にして電荷発生層まで形成し、その上に2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン5gとポリ-4, 4'-ジオキシジフェニル-2, 2'-プロパンカーボネート(分子量300000)5gをテトラヒドロフラン50gに溶解した液をマイヤーバーで塗布乾燥して、膜厚20 $\mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成して電子写真感光体を作成した。これを感光体21とする。実施例1と同じ方法で帯電特性を評価した。ただし帯電は正帯電とした。結果を示す。

$V_0 : +690V$ 、 $E_{1/2} : 1.701 \text{ lux} \cdot \text{sec}$

【0053】実施例34

実施例12におけると同様にして電荷発生層まで形成し、その上に2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン5gとポリ-4, 4'-ジオキシジフェニル-2, 2'-プロパンカーボネート(分子量300000)5gをテトラヒドロフラン50gに溶解した液をマイヤーバーで塗布乾燥して、膜厚18 $\mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成して電子写真感光体を作成した。これを感光体22とする。実施例1と同じ方法で帯電特性を評価した。ただし帯電は正帯電とした。結果を示す。

$V_0 : +680V$ 、 $E_{1/2} : 3.151 \text{ lux} \cdot \text{sec}$

【0054】実施例35

化合物例9の化合物0.5gをシクロヘキサノン9.5gとペイントシェイカーで5時間分散した。ここへ実施例1で用いた電荷輸送物質5gとポリカーボネート5g

をテトラヒドロフラン40gに溶かした液を加え、更に1時間振とうした。調製した塗布液をアルミ基板上にマイヤーバーで塗布乾燥して膜厚19 $\mu\text{m}$ の感光層を形成して電子写真感光体を作成した。これを感光体23とする。実施例1と同じ方法で帯電特性を評価した。ただし帯電は正帯電とした。結果を示す。

$V_0 : +720V$ 、 $E_{1/2} : 1.751 \text{ lux} \cdot \text{sec}$

【0055】実施例36

化合物例32の化合物0.5gをシクロヘキサノン9.5gとペイントシェイカーで5時間分散した。ここへ実施例1で用いた電荷輸送物質5gとポリカーボネート5gをテトラヒドロフラン40gに溶かした液を加え、更に1時間振とうした。調製した塗布液をアルミ基板上にマイヤーバーで塗布乾燥して膜厚19 $\mu\text{m}$ の感光層を形成して電子写真感光体を作成した。これを感光体24とする。実施例1と同じ方法で帯電特性を評価した。ただし帯電は正帯電とした。結果を示す。

$V_0 : +695V$ 、 $E_{1/2} : 3.271 \text{ lux} \cdot \text{sec}$

【0056】実施例37～39

実施例1、3及び7で作成した電子写真感光体に白色蛍光灯を用いて1500ルクスの光を5分間照射し、照射5分後の暗部電位と光を照射前の暗部電位との差 $\Delta V_{PM}$ を測定して、フォトメモリーの評価を行った。結果を表15に示す。

【0057】比較例5及び6

比較例1及び2で作成した電子写真感光体を用いた他は、実施例37と同様の評価を行った。結果を表15に示す。

【表15】

	感光体 (比較)	$\Delta V_{PM}$ (V)
実施例37	1	10
〃 38	3	15
〃 39	7	10
比較例 5	1	70
〃 6	2	30

【0058】

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は、高感度特性、フォトメモリーが小さく、繰り返し使用時の安定した電位特性に優れる高耐久な特性が得られるという顕著な効果を奏する。この効果は該電子写真感光体を電子写真装置に適用した場合も同様である。

【図面の簡単な説明】

【図1】一般的な転写式電子写真装置の概略構成図である。

## 【符号の説明】

1 像担持体としてのドラム型感光体（本発明の電子写真感光体）

1a 軸

2 コロナ帯電装置

3 露光部

4 現像手段

5 転写手段

6 クリーニング手段

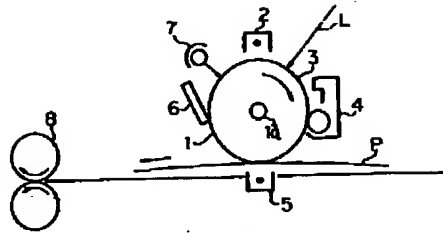
7 前露光手段

8 像定着手段

L 光像露光

P 像転写を受けた転写材

【図1】



1 : ドラム型感光体

1a : 軸

2 : コロナ帯電装置

3 : 露光部

4 : 現像手段

5 : 転写手段

6 : クリーニング手段

7 : 前露光手段

8 : 像定着手段

L : 光像露光

P : 像転写を受けた転写材